Zur Kenntnis des Berberins.

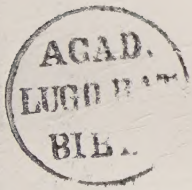
Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock i. M.



vorgelegt von

Hanns Commessmann

aus Rees.

1912.

Druck von August Lax in Hildesheim.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Meinen Eltern gewidmet.

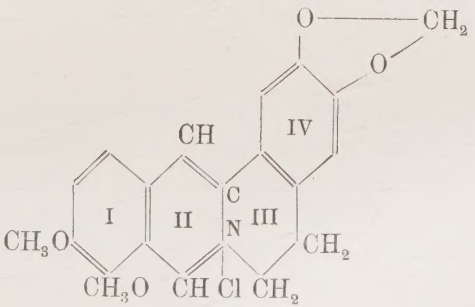
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0013

Theoretischer Teil.

Das Berberin, dessen Konstitution Perkin[1]) in seinen eleganten Untersuchungen aufgeklärt hat, und dessen Salze nach den Arbeiten Gadamers[2]) als komplizierte quaternäre Ammoniumverbindungen zu betrachten sind (Formel I) reagiert, wie Freund[3]) beschrieben hat, außerordentlich leicht mit Grignard-Reagenzien und geht damit in Derivate des Dihydroberberins über. (Formel II).

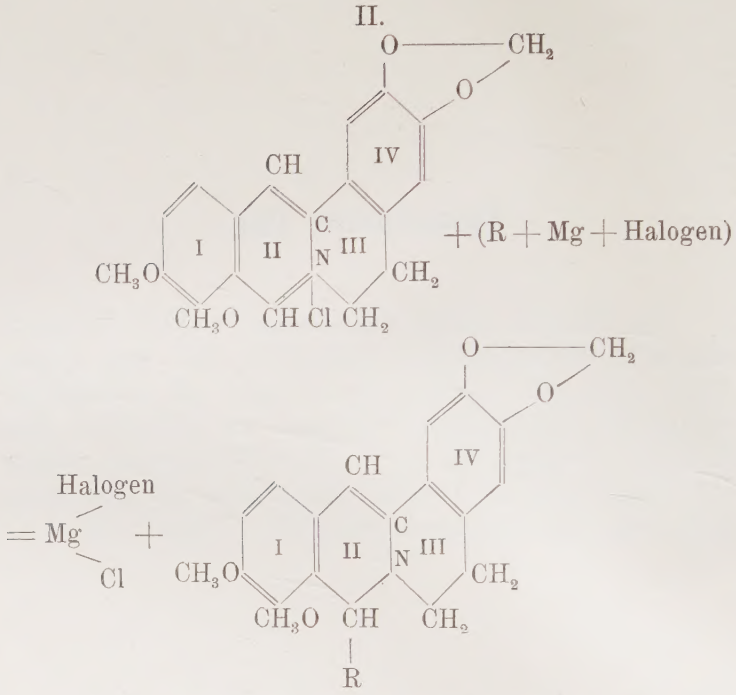
I.[4])



Berberinchlorhydrat.

[1]) Journ. Chem. Soc. **55**, 63 und **57**, 991.
[2]) Areh. **239**, 657. Chem. Ztg. **26**, 291.
[3]) Freund, Ber. **37**, 4666.
[4]) Über die Stellung der beiden Methoxyle vergleiche: Faltis: Wiener Monatshefte 1910, 557.

II.



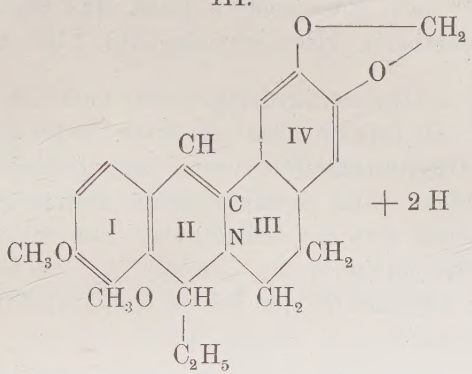
Diese Alkyl- resp. Aryl-dihydroberberine sind unter anderem in der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isobutyl-, Phenyl- und Benzyl-Reihe beschrieben und insbesondere in der Isobutyl-Reihe Versuche zur Aufspaltung des komplizierten stickstoffhaltigen Ringsystems von H. Hammel[1]) angestellt worden. In der vorliegenden Arbeit habe ich nun versucht, die Verhältnisse in der Methyl- und Äthyl-Reihe aufzuklären.

Das α-Äthyldihydroberberin (Formel III) ist von Freund und Mayer[2]) beschrieben worden, welche auch zeigten, daß diese Base bei der Reduktion durch

[1]) H. Hammel, Ing. Diss. Erlangen 1910.
[2]) Freund und Mayer, Ber. **40**, 2609.

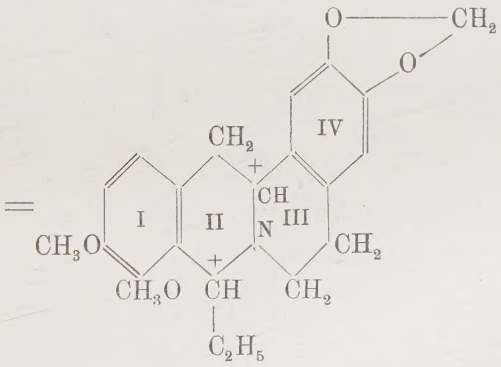
Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in das α-Äthyltetrahydroberberin (Formel IV) übergeht.

III.



α-Äthyldihydroberberin.

IV.



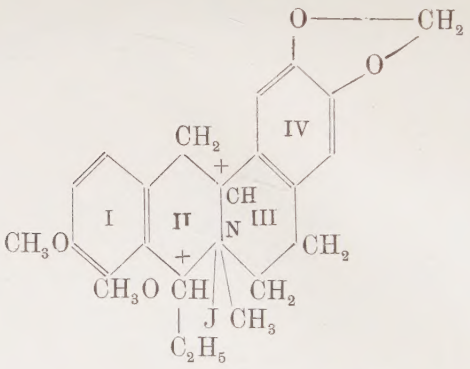
α-Äthyltetrahydroberberin.

Im α-Äthyltetrahydroberberin befinden sich zwei (mit einem Kreuz bezeichnete) asymmetrische Kohlenstoffatome. Es ist daher das Auftreten von zwei stereo-isomeren racemischen α-Äthyltetrahydroberberinen zu erwarten.

Freund und Mayer haben nur eine einzige Base aufgefunden, während es mir gelang, neben der bereits von den beiden Forschern angegebenen Base vom Schmelzpunkt 151° noch eine isomere Base, das Pseudo-α-Äthyltetrahydroberberin vom Schmelzpunkt 119° zu isolieren.

Beide α-Äthyltetrahydroberberine habe ich dem Abbau nach der Hofmannschen Methode unterworfen. Die beiden α-Äthyltetrahydroberberine lagern leicht Jodmethyl an und bilden wohl charakterisierte Jodmethylate. Wie vorauszusehen sind die Jodmethylate der beiden isomeren α-Äthyltetrahydroberberine (Formel V) verschieden, da ja an der Asymmetrie der beiden Kohlenstoffatome nichts geändert ist.

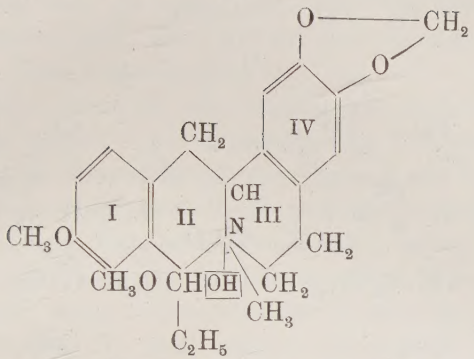
V.



α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Die Jodmethylate lassen sich mittels feuchten Silberoxyds leicht entjoden, wobei intermediär Ammoniumbasen vom Typus (Formel VI) auftreten, welche durch

VI.

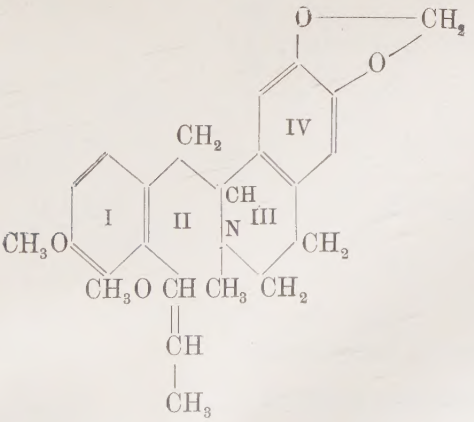


Intermediär gebildete Ammoniumbase.

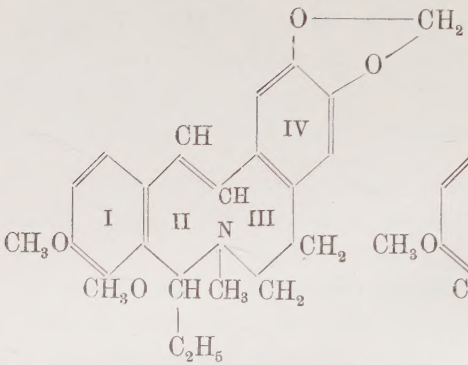
Kochen mit starkem Alkali durch Wasserabspaltung in am Stickstoff methylierte Des-Basen übergehen.

Die beiden stereo-isomeren α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylate geben dasselbe Des-N-methyl-α-Äthyltetrahydroberberin vom Schmelzpunkt 134°. Da die Wasserabspaltung nun nach drei Richtungen vor sich gehen kann, so kommen für diese Desbase auch drei Formeln in Betracht. (Formel VII--IX).

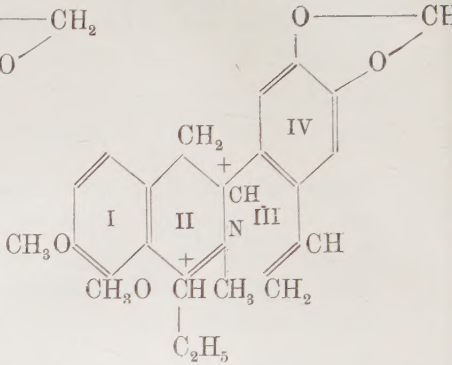
VII.



VIII.



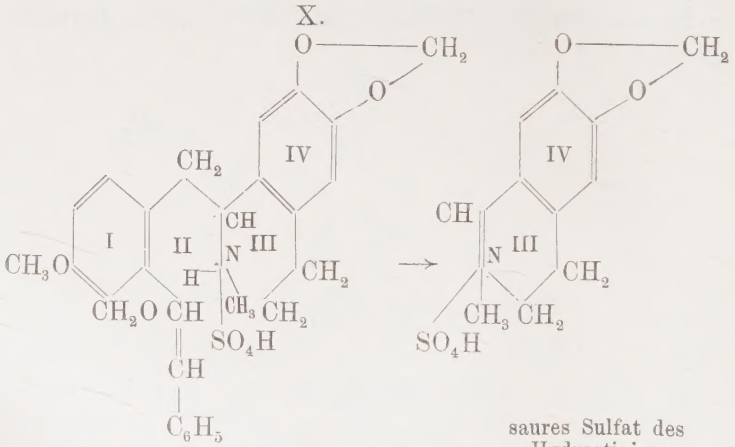
IX.



Des-N-methyl-α-Äthyltetrahydroberberin.

Formel VII kommt als Konstitutionsformel für die Desbase nicht in Betracht, weil dieselbe bei der Oxydation mit Cromsäure kein Hydrastinin (Formel X) liefert, von dem auch geringe Spuren mit Leichtigkeit sich erkennen lassen und welches in der Benzyl-Reihe[1]) wie nachstehend auch tatsächlich erhalten worden ist.

X.



saures Sulfat der Benzyl-Desbase

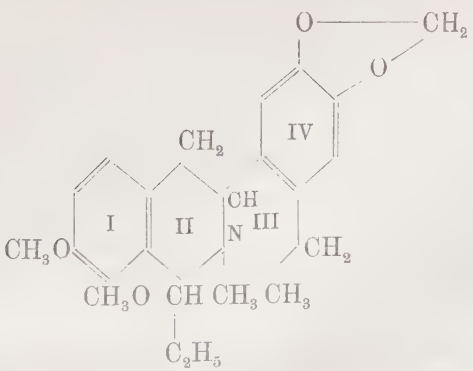
saures Sulfat des Hydrastinins.

[1]) Privat-Mitt. v. Freund.

Auch Formel VIII ist für die Konstitution der Desbase als ausgeschlossen zu betrachten, weil, wie weiter unten gezeigt werden wird, diese Formel einer anderen von mir erhaltenen Base zuzuschreiben ist.

Es bliebe somit für die Desbase nur noch Formel IX übrig. Da letztere zwei asymmetrische Kohlenstoffatome aufweist, so müßten dementsprechend auch aus den beiden stereo-isomeren Tetrahydrobasen zwei stereo-isomere Des-Basen entstehen. Dies ist jedoch, wie schon erwähnt, nicht der Fall; aber zur Erklärung dafür ließe sich annehmen, daß, solange das N-haltige Doppelringsystem mit Ring II und Ring III noch erhalten ist, wie in den Tetrahydrobasen und ihren Jodmethylaten, durch die Starrheit der Ringbindungen Verschiebungen der Substituenten nicht stattfinden können. Ist aber das N-haltige Doppelringsystem partiell aufgelöst, wie in Formel IX, welche den Ring III nicht mehr enthält, so ist es wohl denkbar, daß die am Ring II haftenden Substituenten, die Äthylgruppe einerseits und der Benzolkomplex andererseits sich in die stabile Lage begeben und daher beim Verkochen der aus den beiden Jodmethylaten resultierenden Ammoniumhydroxyden nur eine Desbase entsteht.

XI.



Hydro-Des-N-methyl-α-Äthyltetrahydroberberin.

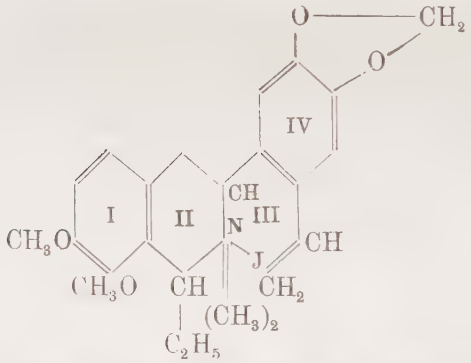
Das Des-N-methyl-α-Äthyltetrahydroberberin lieferte bei der elektrolytischen Reduktion eine um zwei Wasserstoffatome reichere Base vom Schmelzpunkt 125°, die demnach die Konstitution von Formel XI haben dürfte.

Durch Oxydation mit Chromsäure, Permanganat und Salpetersäure konnten charakteristische Abbauprodukte nicht erhalten werden.

Durch weiteres Anlagern von Jodmethyl erhielt ich aus der Desbase ein wohl charakteristisches Jodmethylat (Formel XII) von der Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{30}NO_4J.,$$

XII.

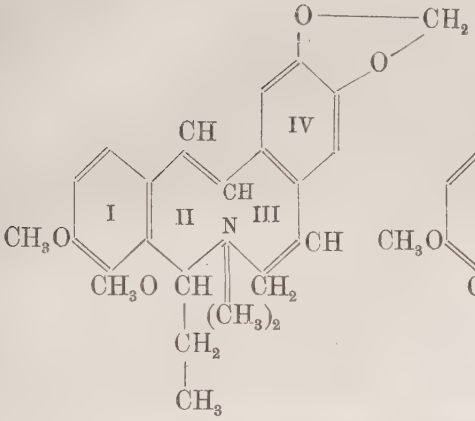


Des-N-methyl-α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

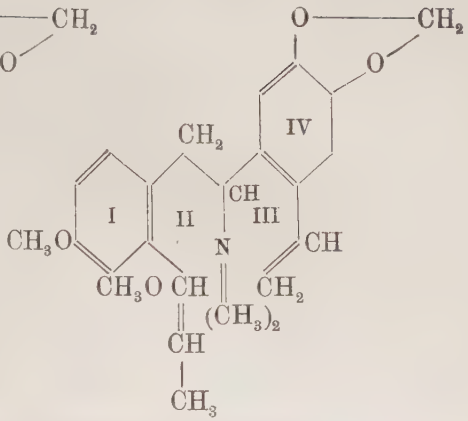
welches nach der Entjodung bei Verkochung mit Alkali eine kristallinische Base vom Schmelzpunkt 86° lieferte. Für dieses Des-N-dimethyl-α-Äthyltetrahydroberberin kommen Formel XIII und XIV in Betracht.

Irgend welche Anhaltspunkte, welche von diesen beiden Formeln vorzuziehen ist, haben sich nicht ergeben. Das Des-N-dimethyl-α-Äthyltetrahydroberberin lagert wiederum

XIII.



XIV.

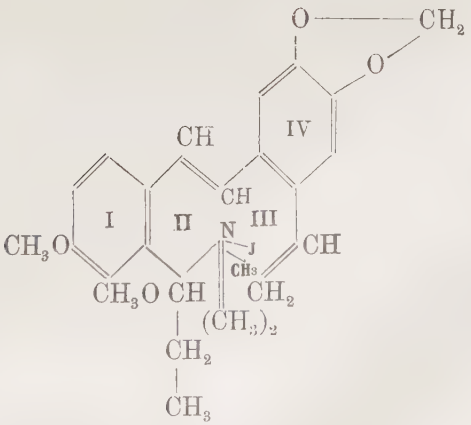


Des-N-dimethyl-α-Äthyltetrahydroberberin.

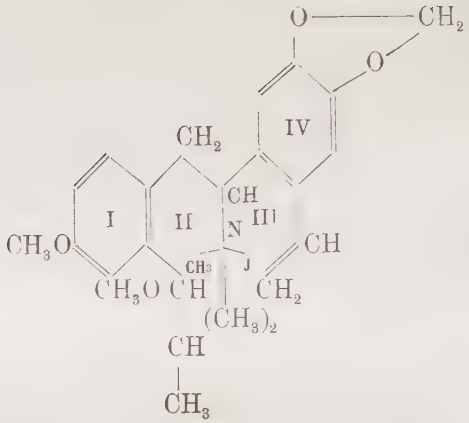
leicht Jodmethyl an unter Bildung eines kristallisierenden Jodmethylates von der Formel XV und XVI und der Zusammensetzung:

$$C_{25}H_{32}NO_4J.$$

XV.



XVI.



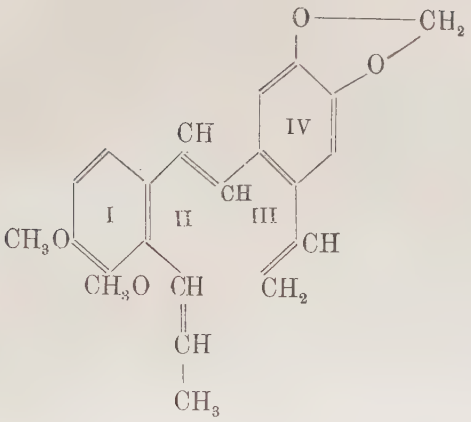
Des-N-dimethyl-α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

und dieses zerfällt nach der Entjodung beim Verkochen mit Alkali gemäß der Gleichung:

$$C_{24}H_{29}NO_4CH_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{22}H_{22}O_4$$

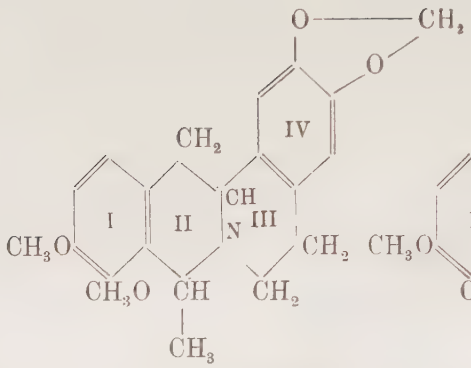
in Trimethylamin und einen stickstoffreien Körper. Da sich von beiden für die Dimethyldesbase resp. ihr Jodmethylat in Betracht kommenden Formeln nur ein und derselbe stickstoffreie Körper herleitet, so ist diesem Formel XVII zu erteilen. Es ist demzufolge durch dreimalige Aufspaltung in der tetrahydrierten Base vorhandenen N-haltigen Doppelringsystems ein N-freier Körper mit drei aliphatischen Doppelbindungen entstanden.

XVI.



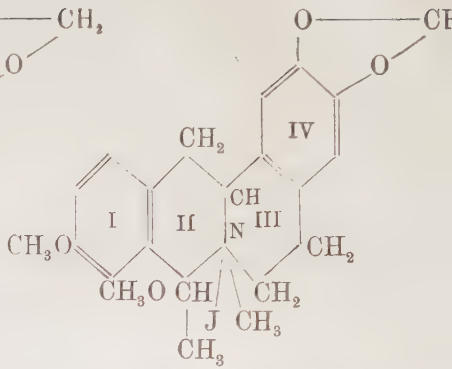
Mit dem α-Methyldihydroberberin stellte ich eine analoge Versuchsreihe an. Bei der Reduktion erhielt ich das von Freund und Mayer beschriebene α-Methyltetrahydroberberin vom Schmelzpunkt 167°. Die Isolierung der zweiten, von der Theorie vorausgesehenen stereo-isomeren Basen gelang mir ebensowenig wie jenen Forschern. Das α-Methyltetrahydroberberin (Formel XVIII) führte ich in das Jodmethylat (Formel XIX) und diese in das Des-N-methyl-α-Methylhydroberberin über. (Formel XX).

XVIII.



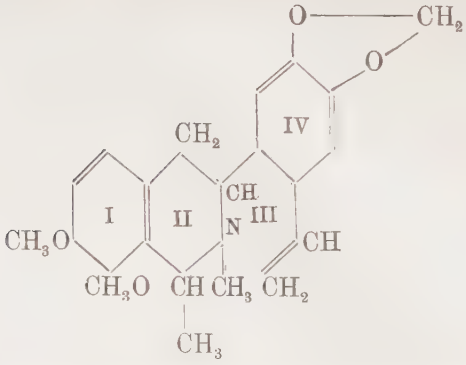
α = methyltetrahyeroberberin

XIX.



α = methyltetrahydroberberin-jodmethylat

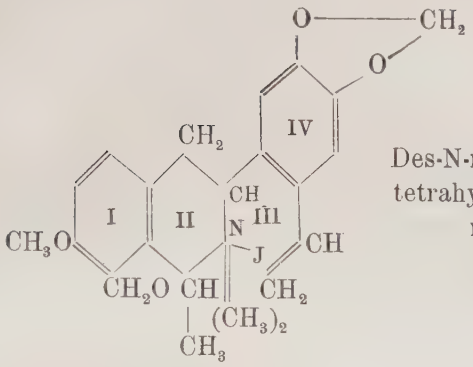
XX.



Des-N-methyl-α-Methyltetrahydroberberin.

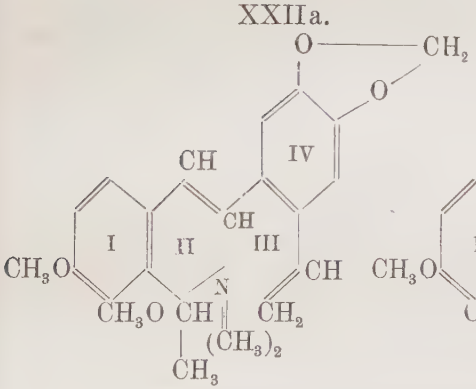
Die letztgenannte Base ist gut kristallisiert und liefert ein kristallisierendes Jodmethylat (Formel XXI) aus welchem das Des-N-dimethyl-α-Methyltetrahydroberberin (Formel XXII a. resp. b.) sich feststellen ließ.

XXI.

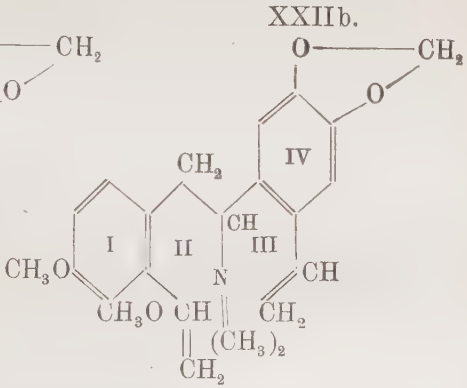


Des-N-methyl-α-methyl-tetrahydroberberinjod-methylat.

XXIIa.



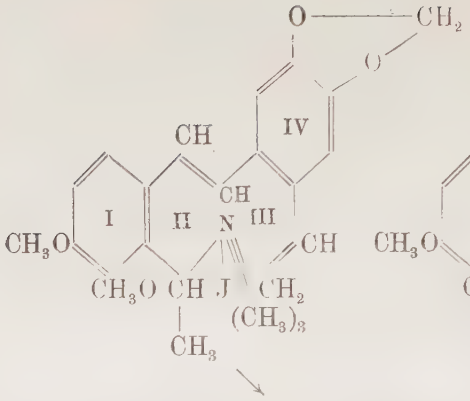
XXIIb.



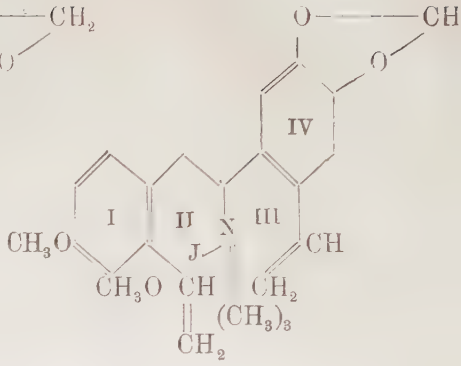
Des-N-dimethyl-α-Methyltetrahydroberberin.

Diese Base konnte nur ölig erhalten werden und wurde daher nicht analysiert. Um aber darzutun, daß sie sich in derselben Weise abbauen läßt, wie ich es in der Äthyl-Reihe dargetan habe, wurde sie nochmals mit Jodmethyl behandelt und das halbfeste Jodmethylat (Formel XXIII a. und b.) nach der Entjodung mit Alkali verkocht, wobei Trimethylamin entwich. Das stickstoffreie Produkt (Formel XXIV) wurde nicht analysiert.

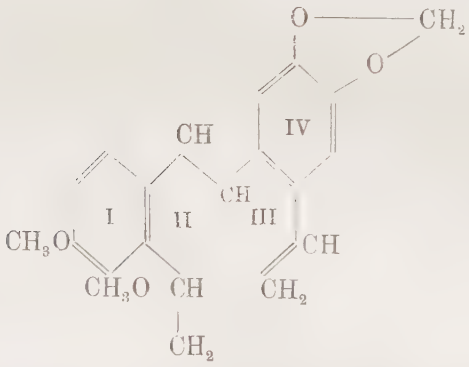
XXIII a.



XXIII b.



XXIV.



Während bei den vorstehend beschriebenen Versuchen das α-Äthyldihydroberberin zuerst durch Reduktion in das α-Äthyltetrahydroberberin übergeführt, und dasselbe dann durch Methylierung weiter abgebaut wurde, habe ich in einer anderen Versuchsreihe die Dihydrobase zuerst methyliert und das so erhaltene Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin dann der Reduktion unterworfen und nun durch weitere Methylierung abgebaut.

Das α-Äthyldihydroberberin

$$C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_4$$

lagert leicht Jodmethyl an unter Bildung eines Produktes von der Zusammensetzung

$$C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_4CH_3J$$

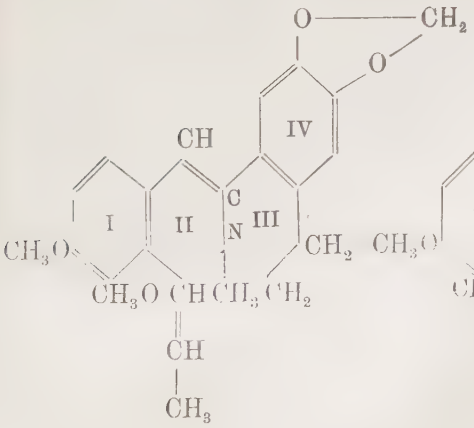
welches außerordentlich leicht, schon beim Behandeln mit Ammoniak gemäß der Gleichung

$$C_{20}H_{18}(C_2H_5)NO_4CH_3J = HJ + C_{20}H_{17}(C_2H_5)N(CH_3)NO_4$$

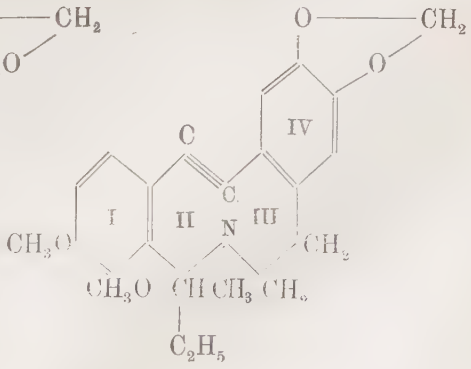
in eine neue Base, das Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin übergeht. Es ist einigermaßen zu verwundern, daß die Abspaltung von Jodwasserstoff schon mit Ammoniak bewirkt werden kann, während sonst Jodmethylate erst nach der Entjodung mit Silberoxyd aufgespalten werden können. Dies läßt darauf schließen, daß in dem Anlagerungsprodukt von CH_3J an die Dihydrobase kein Jodmethylat, sondern ein jodwasserstoffsaures Salz vorliegt, daß also schon bei der Addition von CH_3J eine Aufspaltung vor sich geht. In der Tat habe ich durch Darstellung des Jodhydrates der Desbase zeigen können, daß dasselbe identisch ist mit dem Anlagerungsprodukt von CH_3J an die Dihydrobase.

Die Aufspaltung bei der Bildung der Desbase kann in drei Richtungen vor sich gegangen sein. (Formel XXV bis XXVII).

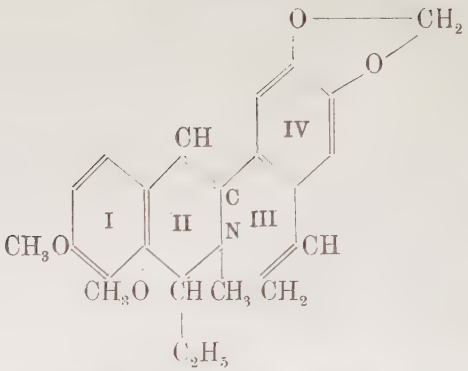
XXV.



XXVI.



XXVII.



Bevor ich in die Diskussion darüber eintrete, welche dieser drei Formeln dem Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin zuzuschreiben ist, möchte ich das Verhalten dieser Base bei der elektrolytischen Reduktion erwähnen. Dabei entstehen zwei Verbindungen, von denen es sich nicht hat feststellen lassen, ob dieselben isomer sind, oder ob sie sich um den Gehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheiden, da die in Betracht kommenden Formeln

$$C_{23}H_{25}NO_4 + \text{Wasserstoff}$$

Des-N-methyl-α-methyldihydroberberin

$$= C_{23}H_{27}NO_4 \text{ oder } C_{23}H_{29}NO_4$$

in ihren Werten zu nahe liegen, als daß durch Elementaranalyse darüber Aufschluß erhalten werden könnte.

Ich habe die beiden Basen als α- resp. als β-Hydro-des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin benannt.

Die niedrigschmelzende α-Base vom Schmelzpunkt 137° ist ganz schwach gelb gefärbt, schwach basisch, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, und addiert kein Jodmethyl; die höher schmelzende β-Base vom Schmelzpunkt 168° ist weiß, stärker basisch, in den Lösungsmitteln erheblich weniger leicht löslich und verbindet sich leicht

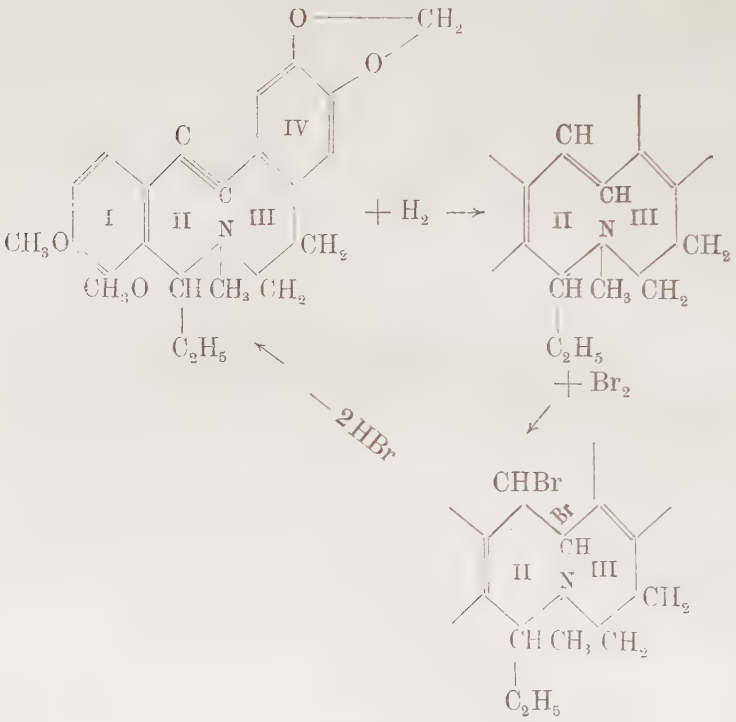
mit Jodmethyl zu einem krystallisierenden Jodmethylat. Die β-Base wird durch Einwirkung von Brom nicht verändert, dagegen addiert die α-Base ein Mol. Brom und geht dann unter Abspaltung von Bromwasserstoff in das Bromhydrat der ursprünglichen Ausgangsbase, des Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin über. Hiernach scheint die α-Base ein Dihydroreduktionsprodukt, die β-Base ein Tetrahydroreduktionsprodukt zu sein, wenn auch eine Überführung der α-Base durch weitere energische Reduktion in die β-Base sich nicht bewerkstelligen ließ. Unter der Voraussetzung, daß die α-Base ein Dihydro- und die β-Base ein Tetrahydroderivat des Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberins repräsentiert, ist die oben erwähnte Reaktion der α-Base mit Brom für die Auswahl der Konstitutionsformel von besonderer Bedeutung.

Für das Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin kommen die Formeln XXV bis XXVII in Betracht, von denen sich eine sehr große Anzahl verschiedener Dihydroderivate ableiten läßt. Von allen diesen gibt aber nur Formel XXVI eine Erklärung für die Bildung eines Dihydroderivates, welches durch Brom glatt in das Ausgangsmaterial verwandelt wird.

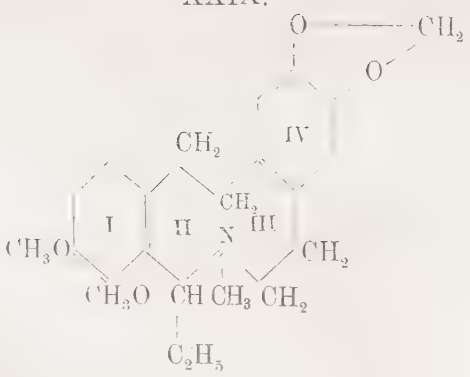
Erteilt man daher der Des-N-methyl-α-äthyldihydrobase die Formel XXVI und dem Hydrierungsprodukt vom Schmelzpunkt 137°, also der α-Base, die Formel XXVIII zu, so ließe sich wohl der Hydrierungsbase vom Schmelzpunkt 168°, also der β-Base, die Formel XXIX geben, der zufolge dieselbe als ein Tetrahydrierungsprodukt erscheint. Wenn auch, wie bereits erwähnt, der Versuch, die α-Base durch weitere Reduktion in die β-Base überzuführen, ergebnislos verlaufen ist und auf diesem Wege ein Beweis für die Zusammengehörigkeit beider sich nicht hat erbringen

lassen, so ist dies doch auf dem Wege der Oxydation möglich geworden.

XXVIII.



XXIX.



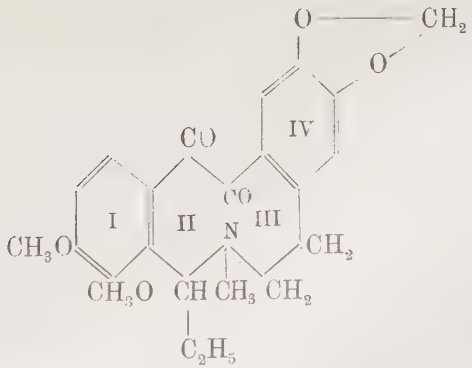
Bei der Einwirkung von Chromsäure auf das Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin entsteht nämlich eine Base vom Schmelzpunkt 130°

$$C_{23}H_{25}NO_6$$

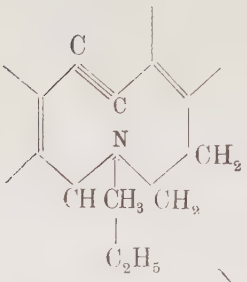
die also um zwei Sauerstoffatome reicher ist als das Ausgangsmaterial. Ebendieselbe Verbindung entsteht nun auch, sowohl aus der α- wie aus der β-Base, wenn man dieselbe ebenso oxydiert. Allerdings ist die Ausbeute hierbei viel geringer, da sich sowohl aus der α- wie aus der β-Base vornehmlich ein in beiden Fällen indentisches Oxydationsprodukt bildet, das ich nicht eingehend untersucht habe.

Bei Annahme von Formel XXVI für die Methyldesbase, Formel XXVIII für die α-Base und Formel XXIX für die β-Base wird man der Oxydationsbase vom Schmelzpunkt 130° Formel XXX zuerteilen können.

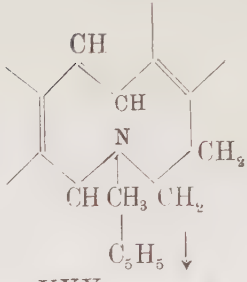
XXX.



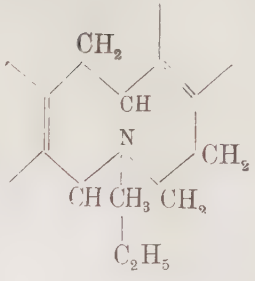
XXVI.



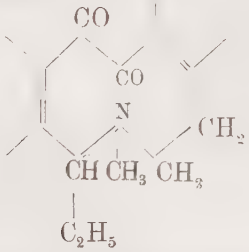
XXVIII.



XXIX.

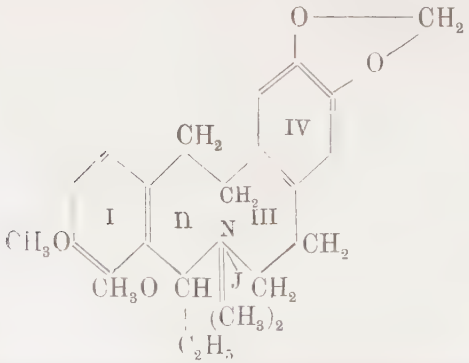


XXX.



Das Tetrahydro-des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin also die β-Base, habe ich nach dem Hofmannschen Verfahren bis zum stickstoffreien Körper abgebaut. Die β-Base lagert leicht Jodmethyl an unter Bildung eines wohl charakterisierten Jodmethylates. (Formel XXXI).

XXXI.



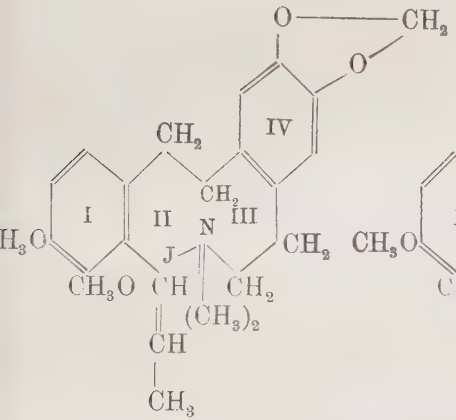
Tetrahydro-des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin-jodmethylat.

Dieses Jodmethylat gibt nach der Entdjodung beim Verkochen mit Alkali ein schön kristallisierendes Produkt von der Zusammensetzung:

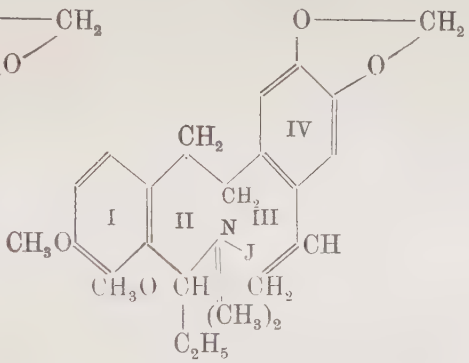
$$C_{24}H_{29}NO_4.$$

Da die Aufspaltung nun nach zwei Richtungen vor sich gehen kann, so ist die Bildung von zwei isomeren Desbasen möglich (Formel XXXII und XXXIII).

XXXII.



XXXIII.

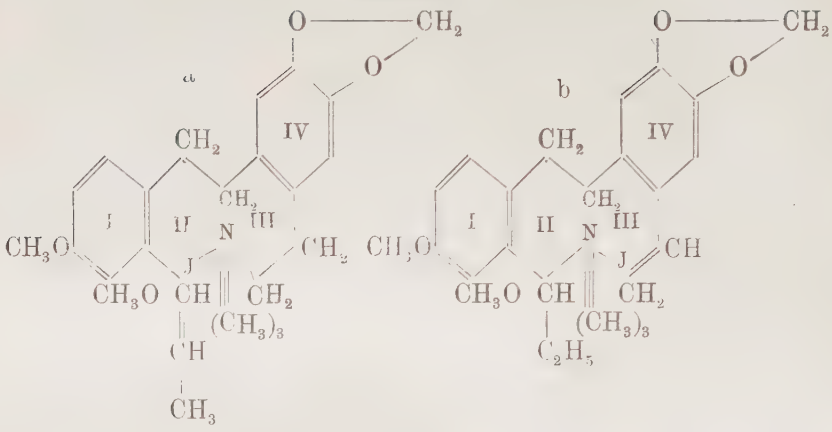


Tetrahydro-des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberin.

Augenscheinlich entstehen die beiden isomeren Desbasen nebeneinander, was daraus geschlossen werden konnte, daß das erhaltene Produkt einen typischen Mischschmelzpunkt zeigte, nämlich S. P. 104 bis 120°. Trotz mehrfachen Umkristallisierens gelang es nicht, eine Trennung herbeizuführen.

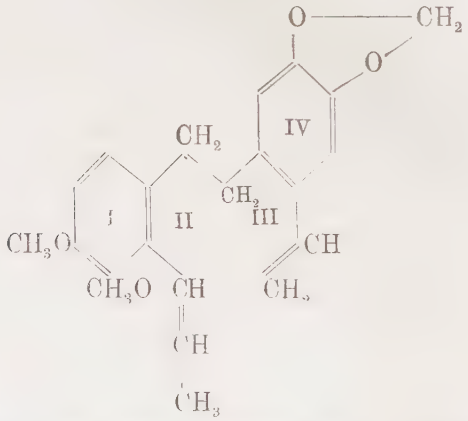
Die Addition von Jodmethyl an dieses Gemisch lieferte wiederum ein kristallinisches Jodmethylat (Formel XXXIV), das nach der Entjodung beim Verkochen mit Alkali Trimethylamin abspaltete und in eine hellbraune sirupöse

XXXIV.



Masse überging, die sich als stickstoffrei erwies (Formel XXXV), aber nicht kristallinisch erhalten werden konnte und deshalb auch nicht analysiert wurde.

XXXV.



Es wurde nun auch versucht, das α-Äthyldihydroberberin ohne Reduktion nach dem Hofmannschen System abzubauen.

Das Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin lagert leicht Jodmethyl an unter Bildung eines kristallisierenden Jodmethylates von der Zusammensetzung:

$$C_{24}H_{28}NO_4J$$

dieses Jodmethylat läßt sich aber nur außerordentlich schwierig verkochen; ich habe nur kleine Mengen einer Base vom Schmelzpunkt 116°, die also das Des-N-Dimethyl-α-äthyldihydroberberin darstellt, erhalten. Wegen dieser schlechten Ausbeuten wurde dieser Zweig des Abbaues wieder aufgegeben.

Mit dem α-Methyldihydroberberin wurde eine analoge Versuchsreihe aufgestellt, wie dies in der Äthyl-Reihe geschah.

Das α-Methyldihydroberberin lagert leicht Jodmethyl an unter Bildung eines wohl charakterisierten Produktes von der Zusammensetzung:

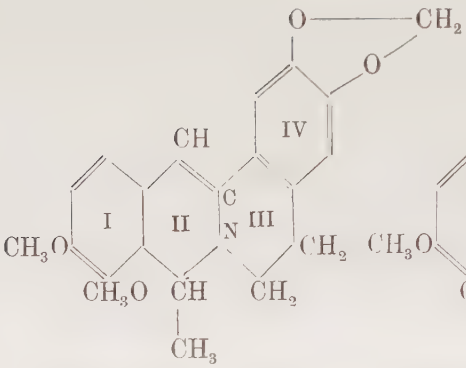
$$C_{22}H_{25}NO_4J$$

welches beim Behandeln mit Ammoniak in eine neue Base, das Des-N-methyl-α-methyhldihydroberberin, von der Zusammensetzung:

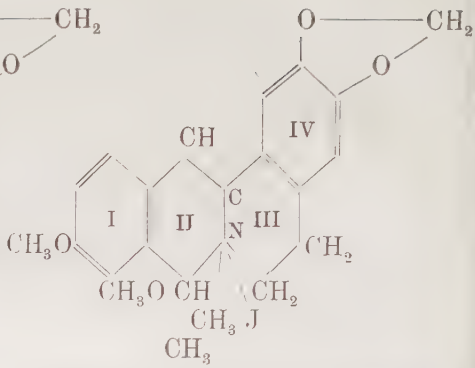
$$C_{22}H_{23}NO_4$$

übergeht. Auch diese Desbase, die den Schmelzpunkt 155° zeigt, wurde der elektrolytischen Reduktion unterworfen, und man erhielt, ebenso wie in der Äthyl-Reihe so auch hier, zwei Hydrierungsprodukte, von denen das eine ein Dihydro-, das andere ein Tetrahydro-Reduktionsprodukt sein dürfte.

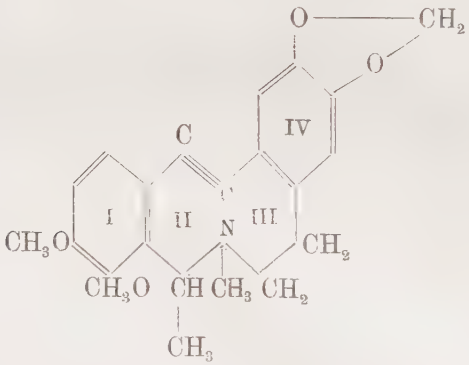
Für die so gewonnenen Körper kommen folgende Formeln in Betracht:



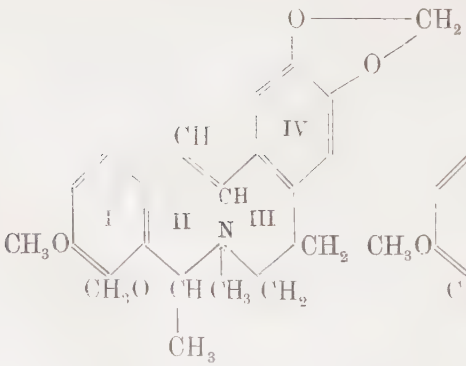
α-Methyldihydroberberin.



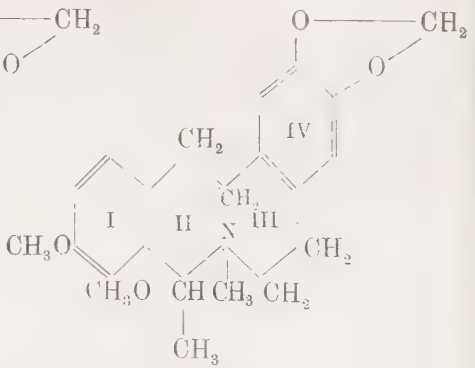
α-Methyldihydroberberinjodmethylat.



Des-N-methyl-α-methyldihydroberberin.



Dihydro-



Tetrahydro-

des-N-methyl-α-methyldihydroberberin.

Erwähnt sei an dieser Stelle noch, daß fast alle Körper in der Methyl-Reihe ausgesprochene Neigung zeigten, zu verschmieren, und daß deswegen die Versuche in dieser Reihe nicht so vollständig und exakt ausgeführt werden konnten, wie dies in der ausgezeichnet kristallisierenden Äthyl-Reihe der Fall war.

Experimenteller Teil.

A. Die Methyl-Reihe.

Bei der Darstellung vom α-Methyldihydroberberin und seiner Reduktion zum Tetrahydroberberin hielt ich mich im wesentlichen an die Vorschrift von Freund und Beck[1]) und Freund und Mayer[2]).

Darstellung von α-Metyltetrahydroberberinjodmethylat.

30 g α-Methyltetrahydroberberin wurden unter Rückfluß ca. drei Stunden lang mit einem Überschuß an Jodmethyl im gelinden Sieden erhalten; das überschüssige Jodmethyl wurde abgedunstet und der Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verd. Alkohol gereinigt.

Das α-Methyltetrahydroberberinjodmethylat

$$C_{22}H_{26}NO_4J$$

bildet weiße, unregelmäßig prismatische Säulchen, die sich warzenförmig gruppieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 263 bis 264°. Das Jodmethylat ist in verd. Alkohol leicht, weniger leicht in Wasser und reinem Alkohol löslich.

0,2700 g Substanz gaben 0,1266 g AgJ.

Gef.: für J = 25,35 %
Ber.: „ J = 25,64 %.

[1]) Ber. **37**, 4677.
[2]) Ber. **38**, 2653.

Entjodung und Aufspaltung von α-Methyltetrahydroberberinjodmethylat.

17 g Jodmethylat wurden portionsweise in eine Schale eingetragen, in der eine aus 17 g Silbernitrat frisch dargestellte Silberoxydpaste mit 150 ccm 50% Alkohol überschichtet war und im gelinden Sieden erhalten wurde. Nach halbstündigem Sieden wurde der Niederschlag der Silberverbindungen abfiltriert uud dieser mehrere Male mit warmem Alkohol ausgewaschen, aus dem Filtrat der größte Teil des Alkohols vertrieben und 30 g Stangenkali hinzugefügt. Die Ammoniumbase wird zunächst in Form eines dunklen Öles ausgesalzen. Es wurde nun 5 bis 7 Minuten in lebhaftem Sieden erhalten, wonach das Öl beim Erkalten zu einer harten braunen Masse erstarrte. Nachdem dieselbe auf Ton getrocknet war, wurde sie mit heißem Ligroin extrahiert und aus dieser Lösung beim Verdunsten kristallinisch gewonnen. Zur Reinigung wurde mehrere Male aus Alkohol umgelöst.

Das Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberin $C_{22}H_{25}NO_4$

kristallisiert in weißen, prismatischen Säulchen, vom Schmelzpunkt 115 bis 116°. Es ist in kaltem Chloroform sehr leicht löslich, in Ligroin und Alkohol in der Kälte schwerer löslich.

0,1517 g Substanz gaben 0,4006 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.

Gef.: für C = 72,02 % und H = 6,76 %
Ber.: „ C = 71,93 % „ H = 6,81 %.

Die Salze sind schneeweiß und zeigen gutes Kristallisationsvermögen.

1. Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberinchlorhydrat. Das Chlorhydrat kristallisiert in winzig kleinen sandigen Kristallen, und läßt sich aus Alkohol, in dem

es in der Wärme leicht löslich ist umkristallisieren; es ist auch in Wasser löslich, läßt sich aber schwierig aus Wasser kristallinisch gewinnen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 225°.

2. Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberinsulfat. Das Sulfat ist ebenso wie das Chlorhydrat leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser. Es wurde durch Digerieren der Desbase mit verd. H_2SO_4 erhalten. Es kristallisiert in winzig kleinen Kristallen, die sich leicht ölig abscheiden und schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 211 bis 212°.
3. Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberinnitrat. Durch Digerieren der Base mit verd. Salpetersäure entstand ein öliges Produkt; dasselbe wurde in Alkohol gelöst, mit Wasser ausgefällt und nun aus wenig Alkohol umkristallisiert. Es bildet wie das Sulfat und das Chlorhydrat winzige Kristalle, die bei 198 bis 199° unter Zersetzung schmelzen.

Darstellung von Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberinjodmethylat.

Reines Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberin wurde im Bombenrohr ca. vier Stunden lang mit einem Überschuß von Jodmethyl auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen und zur Reinigung zweimal aus verd. Alkohol umkristallisiert.

Das Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberinjodmethylat

$$C_{23}H_{28}NO_4J$$

ist ein weißer Körper, der aus langen seidenglänzenden Nädelchen besteht und unter Zersetzung bei 257° schmilzt.

0,2740 g Substanz gaben 0,1255 g AgJ.

Gef.: für J = 24,76 %

Ber.: „ J = 24,94 %.

Entjodung und Aufspaltung von Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberinjodmethylat.

Das Jodmethylat wurde nach der oben gegebenen Vorschrift entjodet, das Filtrat vom Alkohol befreit und unter Zusatz von Stangenkali verkocht. Es gelang jedoch auf keine Weise das entstandene Des-N-dimethyl-α-methyltetrahydroberberin kristallinisch zu erhalten. Es wurde versucht, das Chloroplatinat, das Pikrat, das Perchlorat, das Sulfat, das Chlorhydrat und das Nitrat zur Kristallisation zu bringen; jedoch ohne Erfolg. Die Base bildete eine weiße, zähe Masse, die sich in Säure leicht auflöste und auf Zusatz von wässerigem Ammoniak wieder in der sirupösen Form heraus kam. Auch nach 5 Monate langem Stehen unter Wasser war eine kristallinische Struktur nicht wahrzunehmen.

Versuch das Des-N-dimethyl-α-methyl-tetrahydroberberin zum stickstoffreien Körper abzubauen.

Ich versuchte noch durch mehrstündiges Erwärmen der Base mit Jodmethyl das entsprechende Jodmethylat zu gewinnen. Auch dieses Produkt war von öliger Konsistenz, aber unzweifelhaft halogenhaltig. Kristallinisch ließ es sich auch nicht erhalten. Beim Eintragen des Körpers in verd. Alkohol, in dem Silberoxyd aufgeschwemmt war, trat beim Verkochen mit Alkali ein intensiver Geruch von Trimethylamin auf und Lackmuspapier wurde stark gebläut. Nach dem Abfiltrieren und Eindunsten hinterblieb eine sirupöse Masse, die sich als halogen- und stickstofffrei erwies, aber trotz vielfacher Versuche nicht kristallinisch gewonnen werden konnte.

Versuch zur Darstellung des Jodäthylates vom α-Methyltetrahydroberberin.

2 g α-Methyltetrahydroberberin (Schmelzpunkt 151°) wurden im Bombenrohr mit einem Überschuß an Jodäthyl

acht Stunden lang im Wasserbad auf 100° erhitzt. Darauf wurde das im Überschuß von C_2H_5J gelöste Reaktionsprodukt in Äther gegossen, wobei sich ein weißer Körper ausschied. Der Körper ließ sich aus verd. Methylalkohol umkristallisieren und schmolz unter Zersetzung bei 246 bis 245°. Dieser Körper wurde als das Jodhydrat der Ausgangsbase erkannt; denn beim Lösen in Alkohol und Hinzufügen von wässerigem Ammoniak schied sich ein Körper aus vom Schmelzpunkt 166°, der mit dem Ausgangsmaterial identisch war. Dasselbe jodwasserstoffsaure Salz wurde auf direktem Wege erhalten.

Versuch zur Oxydation von Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberin.

1 g reines Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberin wurde in 2 ccm, über Natriumbichromat destilliertem, Eisessig gelöst und zu dieser eine Auflösung von 0,6 g Natriumbichromat in 8 ccm 50 proz. Eisessig gegeben. Darauf wurde die Lösung langsam erwärmt, bis bei ungefähr 80° die Farbe der Mischung von rot nach grün umschlug. Die Temperatur wurde nun ungefähr zwei Stunden beibehalten, dann etwas Alkohol zur vollständigen Reduktion und schließlich Wasser zugegeben, darauf mit fester Soda alkalisch gemacht, filtriert und erwärmt bis das Chromhydroxyd aus der Lösung ausfiel. Nach dem Absaugen desselben wurde die Lösung stark alkalisch gemacht und im Scheidetrichter zweimal ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein kleiner öliger Niederschlag zurück, der sich in Salzsäure löste und mit Platinchlorid einen amorphen Niederschlag gab, der nicht kristallinisch erhalten werden konnte. Das Auftreten von Hydrostinin konnte nicht beobachtet werden.

Darstellung von α-Methyl-dihydroberberinjodmethylat.

Zu reinem α-Methyl-dihydroberberin wurde ein Überschuß von Jodmethyl gegeben und darauf unter Rückfluß auf dem Wasserbad drei Stunden lang im gelinden Sieden erhalten. Nachdem zuerst vollständige Lösung eingetreten war, schied sich bald darauf ein kristallinischer Körper aus. Das überschüssige Jodmethyl wurde abgedunstet und das Reaktionsprodukt mit kaltem Alkohol verrieben. Der Körper wurde zur Reinigung aus Alkohol umgelöst.

Das α-Methyl-dihydroberberinjodmethylat

$C_{22}H_{24}NO_4J$

hat eine hell gelb-grüne Färbung und kristallisiert in größeren und kleineren Nädelchen, die unter Zersetzung bei 218° schmelzen.

0,1751 g Substanz gaben 0,0823 g AgJ.

Gef.: für J = 25,41 %
Ber.: „ J = 25,74 %.

Darstellung von Des-N-methyl-α-methyldihydroberberin.

Das fein pulverisierte Jodmethylat wurde in verd. Alkohol gelöst und unter Umrühren in stark wässeriges Ammoniak gegossen. Nach dem Stehen über Nacht wurde abfiltriert und die Base auf Ton abgepreßt. Zur Reinigung wurde sie aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umgelöst.

Das Des-N-methyl-α-methyldihydroberberin

$C_{22}H_{23}NO_4$

hat eine gelbe Farbe und kristallisiert in unregelmäßigen, prismatischen Kristallen, die bei 155° schmelzen.

0,1274 g Substanz gaben 0,5094 g CO_2 und 0,1175 g H_2O.

Gef.: für C = 72,31 % und H = 6,76 %
Ber.: „ C = 72,33 % „ H = 6,30 %.

Die Salze sind hell gelb-grün und ziemlich leicht löslich in warmen Alkohol; sie besitzen recht gutes Kristallisationsvermögen.

1. Des-N-methyl-α-methyldihydroberberinsulfat kristallisiert aus Alkohol in großen rhombischen Tafeln, die unter Zersetzung bei 116° schmelzen.
2. Des-N-methyl-α-methyldihydroberberinchlorhydrat kristallisiert in großen rechteckigen Stäbchen, die bei vorherigem Erweichen bei 104° schmelzen.
3. Des-N-methyl-α-methyldihydroberberinnitrat ist viel leichter löslich als das Sulfat und das Chlorhydrat, und läßt sich auch nur schwer umlösen; es kristallisiert in kleinen Prismen, die büschelförmig angeordnet sind.
4. Des-N-methyl-α-methyldihydroberberinjodhydrat

$$C_{22}H_{23}NO_4 \,.\, HJ.$$

Etwas mit Alkohol angefeuchtete Base wurde in einigen Tropfen verd. HCl gelöst und darauf die Lösung mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt. Sofort bildete sich ein Niederschlag des Jodhydrates, der sich aus Alkohol umlösen ließ und bei 217 bis 218° schmolz. Das Salz ist identisch mit dem α-Methyldihydroberberinjodmethylat, welches ebenfalls bei 218° schmilzt. Ein Mischschmelzpunkt der beiden Körper zeigte keine Depression. Jodhydrat kristallisiert in Nädelchen.

Elektrolytische Reduktion von Des-N-methyl-α-methyldihydroberberin.

5 g Des-N-methyl-α-methyldihydroberberin wurde in 30 ccm Alkohol und 150 ccm 20%iger H_2SO_4 gelöst und darauf vier Stunden an einer formierten Bleikathode mit 15 Amp. reduziert. Nachdem die vorher rotbraun gefärbte

Flüssigkeit farblos geworden war, wurde die Reduktion unterbrochen, die Kathodenflüssigkeit filtriert und in der Kälte mit wässerigem Ammoniak gefällt. Es schied sich dabei ein weißer, amorpher Niederschlag ab, der abfiltriert, auf Ton getrocknet und dann aus Alkohol unter Zusatz von etwas Chloroform umgelöst wurde. Die Substanz, von unscharfem Schmelzpunkt, erwies sich als nicht einheitlich.

Die Trennung des Basengemisches ließ sich leicht bewerkstelligen, indem man dasselbe eine Zeitlang unter Rückfluß mit Alkohol kochte. Dabei ging ein Teil leicht in Lösung und konnte so von dem in Alkohol fast unlöslichem Anteil getrennt werden. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte eine Base, welche nach nochmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 146° zeigte. Aus dem ungelöst gebliebenen Anteil wurde durch Umlösen aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform ein Körper kristallinisch gewonnen, der bei 215° schmolz; da die Basen gleiche Zusammensetzung zeigten, so nannte ich die höherschmelzende Base die β-Base, und die niedrigschmelzende die α-Base.

α-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberin

$C_{22}H_{25}NO_4$

ist ein weißer Körper, der aus heißem Alkohol in unregelmäßigen Stäbchen kristallisiert, deren Schmelzpunkt bei 146° liegt.

0,1779 g Substanz gaben 0,4715 g CO_2 und 0,1137 g H_{20}.

Gef.: für C = 72,28 % und H = 7,10 %
Ber.: „ C = 71,93 % „ H = 6,81 %.

β-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberin

$C_{22}H_{25}NO_4$

ist schwer löslich in Alkohol, leicht dagegen in Chloroform, Benzol und Aceton; es kristallisiert in weißen würfel-

förmigen Kristallen, die bei vorherigem Erweichen bei 215° schmelzen.

0,1873 g Substanz gaben 0,4925 g CO_2 und 0,1205 g H_2O.

Gef.: für C = 71,71 % und H = 7,15 %

Ber.: „ C = 71,93 % „ H = 6,81 %.

Salze der α-Base sind schneeweiß und meist leicht löslich.

1. α-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberinsulfat. Das Sulfat ist wasser- und alkohollöslich und läßt sich aus beiden Lösungsmitteln gut umlösen. Es kristallisiert in winzig kleinen dreieckigen Plättchen und Säulchen aus, die unter Zersetzung bei 223° schmelzen.
2. α-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberinchlorhydrat ist ebenfalls wasser- und alkohollöslich und läßt sich nur schwer umkristallisieren; es kristallisiert in kleinen sandigen Kristallen, die bei 155° unter Zersetzung schmelzen.
3. α-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberinnitrat. Das Nitrat ist etwas schwerer löslich wie das Sulfat und das Chlorhydrat; es kristallisiert ebenfalls in sandigen Kristallen, und zersetzt sich bei 198°.

Salze der β-Base sind ebenfalls schneeweiß und zeigen gute Neigung zum kristallisieren.

1. β-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberinsulfat ist leicht löslich in warmen Alkohol und läßt sich gut aus diesem umlösen. Es kristallisiert in unregelmäßigen Nädelchen und Säulchen, die unter Zersetzung bei 135 bis 138° schmelzen.
2. β-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberinchlorhydrat ist ebenfalls in warmen Alkohol sehr leicht löslich und kristallisiert in winzig kleinen vier-

eckigen Plättchen aus, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

3. β-Hydrodes-N-methyl-α-methyldihydroberberinnitrat ist schwer löslich und fällt sofort aus der Lösung aus, wenn man etwas mit Alkohol angefeuchtete Base in verd. HNO_3 löst. Es läßt sich gut aus verdünntem Alkohol umlösen und kristallisiert in wohl ausgebildeten kleinen Stäbchen, die sich büschelförmig gruppieren und unter Zersetzung bei 234° schmelzen.

B. Die Äthyl-Reihe.

Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials, des α-Äthyldihydroberberin und seiner Reduktion zum α-Äthyltetrahydroberberin hielt ich mich in wesentlichen an die Vorschrift von Freund und Mayer, jedoch benutzte ich des einfacheren Verfahrens und der besseren Ausbeute wegen zur Darstellung der Dihydrobase Bromäthyl statt Jodäthyl. Da die Substanz von mir in größerem Maßstabe und nach einer etwas modifizierten Methode dargestellt wurde, gebe ich in folgenden nochmals die genaue Darstellungsweise an.

Darstellung von α-Äthyldihydroberberin.

87 g Berberinsulfat (bei 135° ungefähr drei Std. getrocknet) wurden zu einem aus 87 g Bromäthyl, 20 g Mg-Pulver und 600 ccm wasserfreiem Äther gebildeten Grignard-Reagenz in der Kälte portionsweise im Verlauf eines Tages eingetragen. Darauf wurde den folgenden Tag hindurch der Ansatz im gelinden Sieden erhalten. Sodann die ätherische Lösung von dem festen Rückstand abgegossen und mit Wasser und etwas Salzsäure im Scheidetrichter ausgeschüttelt; dabei wurde die im Äther gelöst verbliebene Magnesiumdoppeltverbindung zersetzt. Das sich bildende Salz der

Base löste sich in der wässerigen Schicht, die von dem Äther abgetrennt wurde. Diese salzsaure Lösung diente auch zur Zersetzung des im Kolben verbliebenen Rückstandes, der sich darin leicht auflöste. Die Lösung wurde in einen mit wässerigem Ammoniak halbgefüllten Stutzen filtriert, wo sich das α-Äthyldihydroberberin sofort gut kristallisiert abschied; die Base wurde abfiltriert, auf Ton gebracht, und darauf mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol ausgekocht. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, wobei die Base rein zurück blieb. Sie zeigte eine gelbe Farbe und hatte den Schmelzpunkt 165 bis 166°.

Darstellung von α-Äthyltetrahydroberberin.

Diese Verbindung ist schon von Freund und Mayer dargestellt worden. Da sich aber bei der Reduktion noch eine zweite isomere Base isolieren konnte, gebe ich auch hier die von mir angewandte Darstellungsmethode an.

Die Reduktion des α-Äthyldihydroberberins zum α-Äthyltetrahydroberberin wurde an einer formierten Bleikathode vorgenommen. Während der Reduktion schied sich ein Teil des Reduktionsproduktes als Sulfat aus. Die Abscheidung vermehrte sich beim Stehen über Nacht. Es wurde hierauf von derselben abfiltriert, und das Sulfat mit Ammoniak zersetzt; es lieferte die von Freund und Mayer hergestellte Base vom Schmelzpunkt 151°. Das Filtrat wurde ebenfalls mit Ammoniak gefällt, und gab einen Niederschlag, der, trotzdem er mehrere Male aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umgelöst wurde. einen schlechten Schmelzpunkt von ungefähr 135° zeigte. Es lag die Vermutung nahe, daß ein Gemisch von zwei Basen vorlag. Die Trennung gelang durch fraktionierte Kristallisation. Das Basengemisch, in Alkohol unter Zuzatz von Chloroform gelöst, ließ man in drei Fraktionen auskristallisieren. Die erste Fraktion ergab eine ziemlich

reine Base vom Schmelzpunkt 151°. Zur vollständigen Reinigung wurde die erste Fraktion mehrere Male mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol ausgekocht, und heiß abgenutscht; die Reindarstellung gelang auch, wenn man die Base über das Sulfat führte. Die zweite Fraktion ergab ein Gemisch der beiden Basen, während die dritte Fraktion eine ziemlich reine tiefschmelzende Base enthielt. Sie wurde ganz rein gewonnen, indem man sie über das Nitrat führte, und dasselbe wiederum in zwei Fraktionen auskristallisieren ließ, von denen die zweite die tiefer sehmelzende Base ergab. Diese Base benannte ich: Pseudo-α-Äthyltetrahydroberberin.

Das Pseudo-α-äthyltetrahydroberberin

$$C_{22}H_{25}NO_4 .$$

hat eine schwach gelb-grüne Farbe und kristallisiert aus Alkohol in unregelmäßigen Stäbchen und Täfelchen aus, die bei 117 bis 119° schmelzen.

0,1842 g Substanz gaben 0,4866 g CO_2 und 0,1201 g H_2O.

Gef.: für C = 71,98 % und H = 7,29 %

Ber.: „ C = 71,93 % „ H = 6,81 %.

Die Salze sind schneeweiß und zeigen ein gutes Kristallisationsvermögen.

1. Pseudo-α-äthyltetrahydroberberinsulfat. Das Sulfat ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, es läßt sich aus diesen umlösen und kristallisiert in Täfelchen und Stäbchen aus, die bei 236° unter Zersetzung schmelzen.
2. Pseudo-α-äthyltetrahydroberberinchlorhydrat. Das Chlorhydrat ist ebenfalls in Wasser und Alkohol löslich und kristallisiert aus diesen Lösungsmitteln in dünnen, feinen Nadeln aus, die sich bei 248° zersetzen.
3. Pseudo-α-äthyl-tetrahydroberberinnitrat. Das Nitrat kristallisiert aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln

aus, die sich warzenförmig gruppieren und bei 210° unter Zersetzung schmelzen.

Darstellung von α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Reines α-Äthyltetrahydroberberin wurde mit einem Überschuß von Jodmethyl im Bombenrohr ungefähr drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abdunsten des Jodmethyls blieb das Jodmethylat als weißes Pulver zurück, das für die weitere Verarbeitung rein genug war.

Das α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylat

$C_{23}H_{28}NO_4J$

ist ein schneeweißer Körper, der sich am besten aus verd. Alkohol umlösen läßt und in kleinen Nädelchen und Tetraedern kristallisiert, die bei 228 bis 229° schmelzen.

0,2344 g Substanz gaben 0,1096 g AgS.

Gef.: für J = 25,27 %

Ber.: „ J = 24,94 %.

0,1582 g Substanz gaben 0,3136 g CO_2 und 0,0777 g H_2O.

Gef.: für C = 54,06 % und H = 5,46 %

Ber.: „ C = 54,23 % „ H = 5,50 %.

Entjodung und Aufspaltung von α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Die Entjodung und Verkochung des Jodmethylates geschah nach der bekannten Vorschrift. Die Base wurde, nachdem sie aus Ligroin umkristallisiert war, nochmals aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umgelöst.

Das Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberin

$C_{23}H_{27}NO_4$

ist ein in Alkohol ziemlich schwer löslicher weißer Körper, der beim Umlösen aus Ligroin, in kleinen Säulchen, die sich warzenförmig vereinigen, abscheidet: aus Alkohol

und Chloroform umgelöst, kristallisiert er in kleinen Stäbchen und Nadeln, sich büschelförmig vereinigen und bei 134° schmelzen.

I. 0,1651 g Substanz gaben 0,4422 g CO_2 und 0,1092 g H_2O.
II. 0,1574 g „ „ 0,4184 g CO_2 „ 0,1067 g H_2O.

Gef.: I. für C = 73,05 % und H = 7,35 %
II. „ C = 72,50 % „ H = 7,53 %
Ber.: „ C = 72,44 % „ H = 7,09 %.

Die Salze gewinnt man leicht, wenn man zu der mit Alkohol angefeuchteten Base einige Tropfen der entsprechenden Säure gibt. Es findet zunächst Lösung und dann Kristallisation des betr. Salzes statt. Die Farbe der Salze ist schneeweiß; sie lassen sich gut aus gewöhnlichem und verd. Alkohol umlösen.

1. Des-N-methyl-α-methyltetrahydroberberinchlorhydrat kristallisiert in langen, feinen Nadeln, die sich büschelförmig vereinigen und sich bei 220° zersetzen.
2. Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinsulfat kristallisiert in kleinen viereckigen Täfelchen aus, die sich bei 239° zersetzen.
3. Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinnitrat kristallisiert in verschiedenartig gebildeten Täfelchen, die sich bei 152° zersetzen.

Versuch zur Darstellung von α-Äthyltetrahydroberberinjodäthylat.

2 g Base wurden im Bombenrohr drei Stunden lang mit 2 ccm Jodäthyl auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Jodäthyl blieb ein Körper zurück, der sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwies.

Bei einem zweiten Versuch wurde acht Stunden lang auf 100° erhitzt. Das Rohprodukt wurde bei 170° weich,

schmolz aber erst bei 200° durch. Das nun kristallisierte Material wurde schon bei 151° weich. Löste man nun das erhaltene Reaktionsprodukt in Alkohol und fällte mit Ammoniak, so erhielt man die Ausgangsbase zurück. Es hatte sich also augenscheinlich nur ein Teil der Base in ihr jodwasserstoffsaures Salz verwandelt.

Versuche zur Oxydation von Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberin.

I. Oxydation mit Natriumbichromat in essigsaurer Lösung.

Die Oxydation und Aufarbeitung erfolgte nach der vorhergegebenen Vorschrift.

Mit Soda fiel eine Base, die als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt wurde. Nachdem das Filtrat mit Alkali versetzt und ausgeäthert war, blieb beim Verdunsten des Äthers eine Spur Öl zurück, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

II. Oxydation mit Calciumpermanganat.

Zu 1,1 g Base, die man in ungefähr 50 ccm reinem Aceton gelöst hatte, gab man unter Turbinieren 1,5 g feingepulvertes Calciumpermanganat portionsweise bei Zimmertemperatur hinzu. Zuerst wurde die Lösung ziemlich rasch entfärbt, später langsamer; man turbinierte darauf noch 1½ Stunden, filtrierte ab, wusch den abgeschiedenen Braunstein mit warmen Aceton nach, dunstete das Filtrat ein und fand nach dem Verdunsten einen kristallisierenden Körper, der als unverändertes Ausgangsmaterial erkannt wurde.

III. Oxydation mit Salpetersäure.

1 g Base wurde mit 30 ccm 15 % HNO_3 etwa zwei Tage lang unter Rückfluß gekocht, bis Alkali keinen Niederschlag in der Lösung mehr erzeugte. Hier bildete sich

ein harzartiges Öl, welches von der überstehenden Lösung abgetrennt, weder aus Alkohol, noch aus Chloroform, Benzol, Ligroin, Aceton und Äther kristallinisch gewonnen würde.

Elektrolytische Reduktion von Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberin.

1 g Base wurde in 30 ccm verd. H_2SO_4 (20 %) und in 30 ccm Alkohol gelöst und an einer formierten Bleikathode elektrolytisch reduziert. Die Stromstärke betrug 10 Amp. uud die Reduktionsdauer $3^1/_2$ Stunden. Während der Reduktion hatte sich ein Teil des Produktes als Sulfat abgeschieden; von diesem wurde abfiltriert, und das Sulfat und das Filtrat für sich einzeln behandelt.

Das Sulfat wurde in wenig Alkohol gelöst, mit wässerigem Ammoniak gefällt, abfiltriert, der Niederschlag auf Ton gebracht und dann aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform zur Reinigung umgelöst.

Das Filtrat wurde ebenfalls mit wässerigem Ammoniak gefällt, darauf der Niederschlag abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Alkohol mit Chloroform umgelöst. Der so gewonnene Körper war identisch mit dem aus dem Sulfat gewonnenen.

Das Hydrodes-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberin

$$C_{23}H_{29}NO_4$$

ist ein schneeweißer Körper, der in Aceton, Benzol und Chloroform löslich ist und sich am besten aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umlösen läßt. Er kristallisiert in langen Stäbchen, von denen sich viele sternartig vereinigen. Unter vorherigem Erweichen schmilzt die Base bei 124 bis 125°

0,1067 g Substanz gaben 0,2817 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

Gef.: für C = 72,00 % und H = 7,53 %

Ber.: „ C = 72,06 % „ H = 7,57 %.

Die Salze sind schneeweiß und zeigen, da sie in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich sind, keine gute Kristallisationsfähigkeit.

1. Hydrodes-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinsulfat kristallisiert in kleinen, regelmäßigen, schönen Täfelchen und schmilzt bei 230°.
2. Hydrodes-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinchlorhydrat kristallisiert in kleinen Täfelchen und Stäbchen, die bei 243° schmelzen. Es ist viel leichter löslich als das Sulfat.
3. Hydrodes-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinnitrat ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, und zeigte wenig Neigung zum kristallisieren.

Darstellung von Pseudo-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Reines Pseudo-α-äthyltetrahydroberberin wurde mit einem Überschuß von Jodmethyl zwei Stunden lang im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Jodmethyls wurde das Rohprodukt mit Alkohol verrieben, abfiltriert und aus verd. Alkohol zur Reinigung umgelöst.

Das Pseudo-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat

$C_{23}H_{28}NO_4J$

ist ein weißer Körper, der sich gut aus verd. Alkohol umlösen läßt, und in schlecht ausgebildeten Tetraedern kristallisiert. Er schmilzt unter Zersetzung bei 211°.

0,1457 g Substanz gaben 0,0672 AgJ.

Gef.: für J = 24,93 %

Ber.: „ J = 24,94 %.

Entjodung und Aufspaltung von Pseudo α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Die Entjodung und Verkochung geschah in der oben beschriebenen Weise. Nachdem das bei der Verkochung erhaltene Rohprodukt in Ligroin gelöst und von den Verunreinigungen abfiltriert war, kristallisierte aus diesem ein Körper von 134°. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem bei der Entjodung und Aufspaltung des α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylates gewonnenen Körper, der ebenfalls bei 134° schmolz; ein Mischschmelzpunkt beider Substanzen zeigte keine Depression und auch die Kristallform beider Körper war dieselbe.

0,1208 g Substanz gaben 0,3042 g CO_2 und 0,0790 g H_2O.

Gef.: für C = 72,02 % und H = 7,31 %
Ber.: „ C = 72,44 % „ H = 7,09 %.

Darstellung von Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Reines Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberin wurde im Einschlußrohr mit einem Überschuß an Jodmethyl fünf Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Alkohol verrieben, von diesem abfiltriert und dann zur Reinigung aus Alkohol umgelöst.

Das Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat $C_{24}H_{30}NO_4J$ ist ein schneeweißer Körper, der sich am besten aus Alkohol, weniger gut aus verd. Alkohol umlösen läßt und in schönen rechteckigen Plättchen kristallisiert; die sich bei 230° zersetzten.

I. 0,1457 g Substanz gaben 0,0672 g AgJ.
II. 0,1576 g „ „ 0,0835 g AgJ.

Gef.: I. für J = 24,93 %
II. „ J = 24,19 %
Ber.: „ J = 24,27 %.

Entjodung und Aufspaltung von Des-N-methyl-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Die Entjodung und Aufspaltung des Jodmethylates geschah in der mehrfach erwähnten Weise; jedoch dauerte die Verkochung etwas länger als gewöhnlich, nämlich 25 Minuten.

Das Des-N-dimethyl-α-äthyltetrahydroberberin

$C_{24}H_{29}NO_4$

ist ein weißer Körper, der in Alkohol, Ligroin, Aceton, Benzol und Äther sehr leicht löslich ist. Aus Ligroin und Alkohol läßt es sich gut umkristallisieren. Zur Analyse wurde aus Ligroin umgelöst. Die Base kristallisiert in kleinen sandigen Kristallen, die bei 85 bis 86° schmelzen.

Die Salze sind sehr leicht löslich und zeigen wenig Neigung zu kristallisieren.

0,1612 g Substanz gaben 0,4299 g CO_2 und 0,1105 g H_2O.

Gef.: für C = 72,73 % und H = 7,62 %
Ber.: „ C = 72,91 % „ H = 7,34 %.

Darstellung von Des-N-dimethyl-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Eine kleine Menge reines Des-N-dimethyl-α-äthyltetrahydroberberin wurde in Ligroin gelöst und einige Tropfen Jodmethyl hinzugegeben. Schon nach kurzer Zeit schied sich ein kristallinischer Körper ab, der sich als das Jodmethylat der Base erwies. Bei einem größeren Versuch wurde die Base mit überschüssigem Jodmethyl unter Rückfluß etwa 10 Minuten lang erwärmt, was zur Addition von Jodmethyl genügte.

Das Des-N-dimethyl-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat

$C_{25}H_{32}NO_4J$

ist ein weißer Körper, der sehr schwer löslich ist in

ger. und verd. Alkohol. Er wurde aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umgelöst und kristallisiert dann in schönen regelmäßigen Stäbchen aus, die bei 208 bis 209° schmelzen.

0,1804 g Substanz gaben 0,0778 g AgJ.
Gef.: für J = 23,31 %
Ber.: „ J = 23,64 %.

Entjodung und Aufspaltung von Des-N-dimethyl-α-äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

6 g Jodmethylat wurden mit einer aus 7 g $AgNO_3$ frisch hergestellten Silberoxydpaste bei Gegenwart von 25 ccm H_2O und 400 ccm Alkohol unter Erwärmen entjodet. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde mit Alkali solange verkocht, bis man keine Abspaltung von Trimethylamin mehr bemerken konnte. Man erhielt dabei eine sirupartige Masse, die auch nach längerem Stehen nicht fest werden wollte. Man löste das Produkt am Rückflußkühler in Ligroin, filtrierte und engte die Lösung auf dem Wasserbad so weit wie möglich ein. Um die letzten Spuren des schwer siedenden Ligroins zu entfernen, dunstete man mehrere Male mit Alkohol ab, ließ dann über Nacht das Produkt im Vacuum exsicator stehen, wobei sich nun ein fester kristallinischer Körper ausschied.

Der stickstoffreie Körper

$$C_{22}H_{22}O_4$$

ließ sich aus Alkohol, in dem er ebenso wie in Chloroform, Aceton und Benzol leicht löslich ist, nur schwer umkristallisieren und schied sich z. T. auch ölig dabei ab. Aus Äther, in welchem er in der Kälte leicht löslich ist, konnte er nicht kristallinisch gewonnen werden, dagegen

ließ er sich aus Ligroin gut umlösen und kristallisierte daraus in kurzen derben Nadeln, die bei 82 bis 83° schmelzen.

Die Stickstoffprobe wies nicht auf Anwesenheit der geringsten Spuren von Stickstoff hin.

0,1564 g Substanz gaben 0,4309 g CO_2 und 0,0923 g H_2O.

Gef.: für C = 75,14 % und H = 6,56 %
Ber.: „ C = 75,43 % „ H = 6,19 %.

Darstellung von α-Äthyltetrahydroberberinjodmethylat.

Reines α-Äthyldihydroberberin wurde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad mit einem Überschuß an Jodmethyl ungefähr zwei Stunden lang erwärmt, darauf das überschüssige Jodmethyl abgedunstet, das erhaltene Produkt mit Alkohol verrieben, von diesem abfiltriert und zur Reinigung aus Alkohol umgelöst.

Das α-Äthyldihydroberberinjodmethylat

$C_{23}H_{26}NO_4J$

ist ein hellgelber Körper, der in winzigen Täfelchen und Säulchen kristallisiert; das Jodmethylat ist äußerst licht- und luftempfindlich und färbt sich schon nach kurzer Zeit tief braun; mit Alkohol verrieben, nimmt es aber sofort seine alte Gestalt wieder an. Es ist wenig löslich in wässerigem Alkohol und läßt sich am besten aus reinem Alkohol umlösen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 210°.

0,2646 g Substanz gaben 0,1237 g AgJ.

Gef.: für J = 25,27 %
Ber.: „ J = 25,04 %.

Darstellung von Des-N-methyl-äthyldihydroberberin.

Frischgewonnenes hellgelbes Jodmethylat wurde in Alkohol gelöst und darauf mit wässerigem Ammoniak gefällt. Dabei schied sich eine hellgelbe und anfangs ölige Base ab, welche schon nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte.

Das Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin

$C_{23}H_{25}NO_4$

ist ein hellgelber Körper, der in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und sich am besten aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umlösen läßt; er kristallisiert dann in regelmäßigen kleinen Säulchen aus. Der Schmelzpunkt der Base ist unscharf. Bei 136 bis 137° beginnt sie weich zu werden und schmilzt zum Teil, ist aber erst bei 142 bis 143° klar durchgeschmolzen. Beim Trocknen bei 120° verliert die Base nicht an Gewicht, ebenso nicht beim Zusammenschmelzen. Eine Probe der zusammengeschmolzenen Base zeigt den Schmelzpunkt 142°, jedoch aus Alkohol und Chloroform umkristallisiert sinkt der Schmelzpunkt wieder auf 136 bis 137°.

0,1822 g Substanz gaben 0,4879 g CO_2 und 0,1117 g H_2O.

Gef.: für C = 73,03% und H = 6,86%
Ber.: „ C = 72,82% „ H = 6,59%.

Die Salze der Base sind meist leicht löslich und zeigen wenig Neigung zu kristallisieren.

Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberinjodhydrat

$C_{23}H_{25}NO_4 . HJ.$

Reine Base in Salzsäure gelöst und darauf mit Jodkaliumlösung versetzt, lieferte einen hellgelben Körper, der abfiltriert, auf Ton getrocknet, sich aus Alkohol umlösen ließ. Er hatte den Schmelzpunkt 210° und ist identisch

mit dem α-Äthyldihydroberberinjodmethylat, was durch Vergleich der beiden Körper bewiesen wurde.

Darstellung von Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberinjodmethylat.

Reine Base wurde mit einem Überschuß an Jodmethyl im Bombenrohr auf 100° erhitzt; das Rohprodukt mit Alkohol verrieben, und zur Reinigung aus verd. Alkohol umgelöst.

Das Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberinjodmethylat $C_{24}H_{28}NO_4J$ ist ein schwach gelb gefärbter Körper, der ziemlich leicht löslich ist in wässerigem und reinem Alkohol und aus beiden Lösungsmitteln gut kristallinisch gewonnen werden kann. Er kristallisiert in derben Stäbchen aus und schmilzt unter Zersetzung bei 250°.

0,1697 g Substanz gaben 0,0758 g AgJ.

Gef.: für J = 24,14%
Ber.: „ J = 24,36%.

Entjodung und Aufspaltung von Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberinjodmethylat.

18 gr Jodmethylat wurden in der bekannten Weise mit Silberoxyd entjodet und mit Alkali verkocht. Die Ausbeute an Material nach der Entjodung und Verkochung betrug nur 1 g. Das Rohmaterial wurde in Alkohol gelöst und dann filtriert. Es gelang aber nicht, aus dem Filtrat einen kristallinischen Körper zu gewinnen. Nachdem vorsichtig der Alkohol fortgedunstet worden war, verwandelte man einen Teil der öligen Masse in das gut kristallisierende Sulfat, das nun zur Reinigung mehrere Male aus Alkohol

umgelöst wurde. Aus dem in Alkohol gelösten Sulfat ließ sich nun durch Fallen mit wässerigem Ammoniak die Base kristallinisch gewinnen.

Das Des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberin

$$C_{24}H_{27}NO_4$$

ist leicht löslich in verd. und gewöhnlichem Alkohol, hat eine weiße Farbe mit einem Stich ins grünliche und kristallisiert in winzig kleinen unregelmäßigen Täfelchen, die bei 115 bis 116° schmelzen.

0,1435 g Substanz gaben 0,3859 g CO_2 0,0884 g H_2O.

Gef.: für C = 73,34% und H = 6,89%,
Ber.: „ C = 73,24% „ H = 6,92%.

Die Salze sind schneeweiß und zeigen gutes Kristallisationsvermögen. Man erhält sie, indem man zu der mit Alkohol angefeuchteten Base einige Tropfen der betr. Säure zusetzt. Nachdem sich die Base in der Säure gelöst hat, beginnt sofort die Salzausscheidung. Die Salze sind in Wasser und Alkohol löslich, lassen sich aber am besten aus Alkohol umlösen.

1. Des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberinsulfat kristallisiert in schönen Nädelchen aus, die sich warzenförmig vereinigen und unter Zersetzung bei 191 bis 192° schmelzen.
2. Des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberinnitrat kristallisiert in kleinen regelmäßigen Tafeln aus, die sich bei 168° zersetzen.
3. Des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberinchlorhydrat kristallisiert in sandigen Kristallen aus, die sich bei 163 bis 164° zersetzten.

Elektrolytische Reduktion von Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin.

Reines Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin wurde an einer formierten Bleikathode elektrolytisch reduziert, und zwar 30 g Base in 50 ccm Alkohol und 300 ccm 20 proz. H_2SO_4 bei einer Reduktionsdauer von vier Stunden mit einer Stromstärke von 15 Amp. Während der Reduktion und nachdem man über Nacht hatte stehen lassen, schied doch ein großer Teil des Reduktionsproduktes als Sulfat aus.

Es zeigte sich bald, daß auch bei dieser Reduktion zwei Basen gleichzeitig sich gebildet hatten; denn die aus dem schwer löslichen Sulfat abgeschiedene Base zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Chloroform einen schlechten Mischschmelzpunkt; daher wurde dieses Material mit der aus der Kathodenflüssigkeit durch Fällen mit Ammoniak erhaltenen Substanz vereinigt. Mit Alkohol ließ sich eine Trennung des Basengemisches nicht erzielen; dagegen gelang eine solche mit Hilfe von Essigester. Aus der Lösung des Gemisches in Essigester kristallisierte zuerst ein Teil einer weißen Base aus, die nach dem Abnutschen und gründlichem Waschen mit einem heißen Gemisch von Alkohol, dem wenige Tropfen Chloroform zugesetzt waren, von anhaftenden gelben Partikeln befreit, rein erhalten wurde. Diese Base schmolz nach nochmaligem Umkristallisieren bei 168° und wurde von mir β-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberin benannt.

Aus der abfiltrierten Essigesterlösung schied sich nun eine andere Base ab, die nach nochmaligem Umlösen aus Alkohol den Schmelzpunkt 111 bis 114° zeigte. Auch durch öfteres Umlösen veränderte sich der Schmelzpunkt nicht. Die Base aber erwies sich noch nicht als rein.

Eine Reindarstellung dieser Base, sowie eine quantitative Trennung des Basengemisches gründet sich auf das verschiedene Verhalten beider Basen gegen Jodmethyl; indem die höherschmelzende Base sich mit Jodmethyl vereinigt, die andere hingegen kein Jodmethylat bildet. Das Basengemisch wurde in einem Überschuß von Jodmethyl eine Stunde lang unter Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Das sich bildende Gemisch von Base und Jodmethylat wurde nun mit Wasser extrahiert und heiß abgenutscht. Die tieferschmelzende Base blieb auf der Nutsche zurück und zeigte nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmelzpunkt 137°.

Sie wurde von mir α-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberin benannt.

1. β-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberin

$C_{23}H_{27}NO_4$

ist ein weißer, in Alkohol schwer löslicher Körper; der aber leicht aus diesem unter Zusatz von Chloroform umgelöst werden kann. Er kristallisiert in schönen, regelmäßig abgestumpften prismatischen Säulchen, die bei 168° schmelzen.

I. 0,1824 g Substanz gaben 0,4853 g CO_2 und 0,1241 g H_2O.
II. 0,1768 „ „ „ 0,4690 „ CO_2 „ 0,1070 „ H_2O.

Gef. I: für C = 72,56% und H = 7,61%
II: „ C = 72,35% „ H = 6,77%
Ber.: „ C = 72,31% „ H = 7,08%.

2. α-Hydrades-N-methyl-α-äthyldihydroberberin

$C_{23}H_{27}NO_4$

ist ein fast weißer Körper, der einen Stich ins grünliche hat. Er kristallisiert in regelmäßigen zugezpitzten Säulchen, die bei 137° schmelzen. In Alkohol ist er ziemlich

schwer löslich, dagegen leicht in Aceton, Chloroform und Essigester. Am besten läßt er sich aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umlösen.

0,1752 g Substanz gaben 0,4672 g CO_2 und 0,1149 g H_2O.

Gef.: für C = 72,73% und H = 7,29%,
Ber.: „ C = 72,31% „ H = 7,08%.

Salze der β-Base.

Die Salze sind schneeweiß und sehr leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich; sie lassen sich aus beiden Lösungsmitteln gut umlösen.

a) β-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinsulfat kristallisiert in regelmäßigen Stäbchen aus, die sich bei 107 bis 108° zersetzen.

b) β-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinchlorhydrat kristallisiert in großen und kleinen unregelmäßigen Würfeln, die sich bei 250° zersetzen.

c) β-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinnitrat kristallisiert in langen dünnen Stäbchen, die sich sternartig vereinigen und sich bei 185° zersetzen.

Salze der α-Base.

Die Salze sind schneeweiß und zeigen gute Neigung zum kristallisieren. Das Chlorhydrat und das Nitrat sind im Wasser löslich, das Sulfat dagegen wenig. Jene wurden aus Wasser, dieses aus Alkohol umgelöst.

a) α-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinsulfat kristallisiert in Nädelchen, die sich bei 188° zersetzen.

b) α-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinchlorhydrat kristallisiert in winzig kleinen Säulchen, die sich bei 266° zersetzen.

c) α-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinnitrat kristallisiert in kleinen zugespitzten Säulchen, die sich bei 170° zersetzen.

Darstellung von β-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinjodmethylat.

Das oben erwähnte Jodmethylat schied sich aus dem Wasser als eine ölige Masse ab, von der dekantiert wurde. Die ölige Masse löste man in Alkohol, filtrierte, und ließ nun die Lösung eine Zeitlang stehen; dabei kristallisierte das Jodmethylat rein, aber äußerst langsam aus.

Das β-Hydrodes-N-methyl-α-äthyldihydroberberinjodmethylat

$$C_{24}H_{30}NO_4J$$

ist in Wasser, Alkohol, Ligroin, Benzol und Aceton sehr leicht löslich und läßt sich aus keinem dieser Lösungsmittel einigermaßen gut kristallinisch gewinnen. Erst nach zweitägigem Stehen im geschlossenen Gefäß erhält man aus Alkohol ein kristallinisches Produkt. Das Jodmethylat hat eine weiße Farbe und kristallisiert in kleinen, sandigen Kristallen, die sich bei 245° zersetzen.

0,2286 g Substanz gaben 0,1023 g AgJ.

Gef.: für J = 24,19 %
Ber.: „ J = 24,43 %.

Entjodung und Aufspaltung von β-Hydro-des-N-methyl-α-äthyldihydroberberinjodmethylat.

Die Entjodung und Aufspaltung des Jodmethylates geschah in der bekannten Weise. Nach dem Eindunsten des Ligroins auf dem Wasserbade blieb ein dicker Sirup zurück, der nicht zum Kristallisieren gebracht werden

konnte. Das Produkt wurde mit Äther angerieben und nun begann sofort Kristallisation. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die ganze Masse in Alkohol umgelöst. Beim Stehen dieser Lösung kristallisierte ein schneeweißer Körper in unregelmäßigen Stäbchen, die einen typischen Mischschmelzpnnkt von 104° bis 120° zeigten. Die Substanz ist in Ligroin, Aceton, Äther und Alkohol leicht löslich.

Die Analyse weist auf β-Hydro-des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberin — $C_{24}H_{29}NO_4$ — hin, doch liegt in der Substanz jedenfalls ein Gemisch der beiden in der Theorie vorausgesehenen Isomeren vor.

0,1217 g Substanz gaben 0,3260 g CO_2 und 0,0757 g H_2O.

Gef.: für C = 73,06 % und H = 6,96 %
Ber.: „ C = 72,91 % „ H = 7,34 %.

Darstellung von dem Jodmethylat des Gemisches von β-Hydro-des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberin.

Das Basengemisch wurde im Einschlußrohr mit einem Überschuß an Jodmethyl eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Das gebildete Jodmethylat, daß sich im Überschuß von Jodmethyl gelöst hatte, wurde mit Äther ausgefällt. Das so erhaltene Produkt ist ein weißer Körper, der in kleinen, sandigen Kristallen, die sich bei 230° zersetzten, kristallisiert. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform und läßt sich am besten aus Essigester umlösen, dem man einige Tropfen Alkohol zugibt.

0,1525 g Substanz gaben 0,0657 AgS.

Gef.: für J = 23,29 %
Ber.: „ J = 23,65 %.

Entjodung und Aufspaltung dieses Produktes des β-Hydro-des-N-dimethyl-α-äthyldihydroberberinjodmethylat.

Die Entjodung und Verkochung dieses Produktes geschah nach der bekannten Vorschrift. Nach dem Verdunsten des Ligroins blieb ein öliger Körper zurück; der auf keine Weise kristallinisch gewonnen werden konnte. Das Öl ist in Ligroin, Aceton, Äther, Alkohol und Chloroform löslich und kam aus den Lösungsmitteln stets wieder ölig heraus. Auch längeres Stehen im Vakuumexikator veränderte die Beschaffenheit des Körpers nicht. Das Öl erwies sich als stickstoffrei.

Einwirkung von Brom auf die β-Base (Schmelzpunkt 168)°.

Zu 0,5 g in ungefähr 5 ccm Chloroform gelösten β-Base (Schmelzpunkt 168°) ließ man eine Lösung von Brom in Chloroform langsam zutropfen. Als die Bromfärbung schon nach Zusatz der ersten Tropfen bestehen blieb, dunstete man das Chloroform auf dem Wasserbad ab. Es hinterblieb eine Masse, die in Alkohol gelöst und mit Ammoniak gefällt einen gut kristallinischen Körper ergab, dessen Schmelzpunkt bei 168° lag und der als unverändertes Ausgangsmaterial identifiziert werden konnte.

Bei der

Einwirkung von Brom auf die α-Base (Schmelzpunkt 137 °)

wird das hinzugefügte Brom sofort unter Entfärbung aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein Rückstand, der mit Alkohol und Ammoniak angerieben eine kristallinische Base lieferte. Sie ließ sich aus Alkohol umlösen und zeigte den Schmelzpunkt 142°. Der Körper ist identisch mit dem Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin.

Oxydation von Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin.

Die Oxydation und Aufarbeitung geschah nach der Seite 34 angegebenen Vorschrift mit Natriumbichromat und Essigsäure. Der besseren Ausbeute wegen zeigte es sich vorteilhaft, die Oxydation in mehreren Portionen à 1 g vorzunehmen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein schön kristallinischer Körper zurück, der eine braune Färbung hatte. Er ließ sich aus Alkohol, in dem er ebenso wie in Benzol, Ligroin, Aceton und Chloroform sehr leicht löslich war, umlösen und wurde dann schneeweiß erhalten. Das Oxydationsprodukt kristallisiert aus Äther in großen, aber schlecht ausgebildeten zugespitzten Säulchen, die sich bei 130° zersetzen. Aus Alkohol umgelöst verändert der Körper seinen Schmelzpunkt und schmilzt unter vorherigem Erweichen schlecht bei 108 bis 115°. Er scheint Kristallalkohol aufzunehmen, denn nach dem Verreiben und kurzem Erwärmen mit Äther wird der alte Zersetzungspunkt von 130° wieder erreicht.

Die Analyse ließ auf Anlagerung von zwei Sauerstoffatomen schließen.

0,1378 g Substanz gaben 0,3365 g CO_2 und 0,0816 g H_2O.

Gef.: „ C = 66,60 % u. H = 6,62 %

Ber. f. $C_{23}H_{25}NO_6$: für C = 67,15 % „ H = 6,08 %.

Die Salze sind gelblichweiß und lassen sich aus Alkohol und Wasser gut umlösen.

1. Das Chlorhydrat kristallisiert in prachtvollen feinen Nadeln aus, die sich büschelförmig vereinigen und bei 225° zersetzten.
2. Das Sulfat kristallisiert in regelmäßigen Stäbchen, die sich bei 174° zersetzten.
3. Das Nitrat kristallisiert in Nadeln, die sich sternartig vereinigen und bei 229° zersetzten.

Oxydation der α- und β-Base.

Die Oxydation der α- sowohl wie der β-Base geschah mit Natriumbichromat und Eisessig in der oben angegebenen Weise. Sowohl das Oxydationsprodukt der α- wie auch der β-Base enthielten zum Teil eine Base, die bei 130° schmilzt und mit der aus dem Des-N-methyl-α-äthyldihydroberberin gewonnenen Oxydationsbase durch genauen Vergleich identisch befunden wurde. Auch die Chlorhydrat der auf beiden Wegen erhaltenen Base vom Schmelzpunkt 130° waren durch Mischproben als identisch befunden worden. Merkwürdiger kristallisierte aber das Chlorhydrat der Oxydationsbase aus dem Des-N-methyl-α-äthyl-dihydroberberin bei wiederholten Versuchen in charakteristischen, feinen Nädelchen, während das Chlorhydrat der Oxydationsbase aus α- und β-Verbindung in derben Stäbchen kristallisierte.

Außerdem enthalten die Oxydationsprodukte der α- und β-Base beide noch ein anderes, in beiden Fällen identisches Oxydationsprodukt, einen safrangelb gefärbten Körper, der sich bei 178° zersetzt, in unregelmäßigen Stäbchen kristallisiert, in Alkohol sehr schwer löslich ist und sich am besten aus Alkohol unter Zusatz von Chloroform umlösen läßt.

Die Analysenwerte waren folgende:

I. für das α-Oxydationsprodukt

0,1336 g Substanz gaben 0,3569 g CO_2 u. 0,0744 g H_2O.
Gef.: für C = 72,86 % und H = 6,23 %;

II. für das β-Oxydationsprodukt

0,1742 g Substanz gaben 0,4643 g CO_2 u. 0,0943 g H_2O.
Gef.: für C = 72,69 % und H 6,06 %.

Die Analysen erlauben keinen bestimmten Schluß über die Zusammensetzung der Verbindungen.

Lebenslauf.

Ich, Hanns Commessmann, wurde als Sohn des Getreidegroßhändlers Ernst Commessmann zu Rees am Niederrhein am 30. Juli 1886 geboren. Nach dem Besuch der Elementar- und der höheren Knabenschule meiner Heimatstadt bezog ich zuerst das Königliche Gymnasium zu Emmerich am Rhein, dann zu Moers; letzteres verließ ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife. Ich besuchte darauf, um mich dem Studium der Chemie zu widmen, vier Semester lang die Universität Freiburg im Breisgau und ein Semester die Universität Bonn. Darauf hielt ich mich bis August 1911 studienhalber im Physikalischen Verein zu Frankfurt am Main auf, in dessen chemischem Laboratorium ich auf Anregung von Herrn Prof. Dr. M. Freund vorliegende Arbeit anfertigte.

Es ist mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Freund für die liebenswürdige Überlassung der Arbeit zu danken und nicht minder für sein stetes Interesse an meiner Arbeit und für die große Förderung meiner Studien, die ich von ihm während meines Aufenthaltes im Physikalischen Verein erhalten habe. Auch Herrn Dr. K. Fleischer danke ich für manchen guten Rat. Dann sei es mir noch vergönnt, an dieser Stelle Herrn Privatdozent Dr. Fr. Mayer für seine mir immer wieder gezeigte Liebenswürdigkeit, Unterstützung und Förderung aller meiner Arbeiten, besonders aber bei vorliegender Arbeit, zu Beginn derselben, aufs herzlichste zu danken.